

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 15/02	Q			
C 2 3 C 18/52	A			
F 1 6 J 10/04		7366-3 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

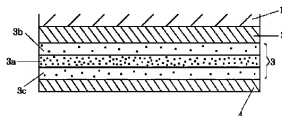
(21)出願番号	特願平4-316116	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)10月30日	(71)出願人	000189327 上村工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 2 番 6 号
		(71)出願人	591051841 株式会社サミックス 大阪府守口市帆町 3 丁目 35番23号
		(71)出願人	000205328 大阪セメント株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 4 番 4 号
		(74)代理人	弁理士 小島 隆司
		最終頁に続く	

## (54)【発明の名称】 金属断熱層の形成方法

## (57)【要約】

【構成】 断熱層を形成すべき金属基体の表面に金属めっき皮膜を形成した後、該皮膜上にセラミック微粒子を金属めっき液中に分散してなる複合めっき液を用いて上記金属めっき皮膜側から上記微粒子分散量が漸次増大し、更に微粒子分散量が最大となったのち、微粒子分散量が漸次減少する傾斜機能を有する複合めっき皮膜を形成し、次いで該複合めっき皮膜上に金属めっき皮膜を形成することを特徴とする金属断熱層の形成方法を提供する。

【効果】 本発明によれば、優れた断熱機能を有し、しかも耐熱衝撃性が良好なもので、プリスター等の発生もない金属断熱層を簡単かつ確実に製造することができるものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 断熱層を形成すべき金属基体の表面に金属めっき皮膜を形成した後、該皮膜上にセラミック微粒子を金属めっき液中に分散してなる複合めっき液を用いて上記金属めっき皮膜側から上記微粒子分散量が漸次増大し、更に微粒子分散量が最大となったのち、微粒子分散量が漸次減少する傾斜機能を有する複合めっき皮膜を形成し、次いで該複合めっき皮膜上に金属めっき皮膜を形成することを特徴とする金属断熱層の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、耐熱衝撃性などに優れた金属断熱層を金属基体、例えば内燃機関部材、溶接、溶射用ノズル、保温、保冷用部材などに形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 内燃機関部材、例えば自動車のライナーは、燃焼室内での熱がエンジン本体に伝導し難いものであることが要望される。また、溶接、溶射用ノズルなども、その内部を流れる高温流体の熱が外部に容易に伝導しないものであることが望まれる。

【0003】 従来、このような高熱を遮断し、断熱効果を高める方法としては、ライナーやノズルなどの金属基体の高熱に曝される側の表面に溶射等によりセラミック層を形成することが知られているが、セラミック層は脆く、また金属基体との密着性が十分でなく、更に熱膨張係数の相違などから高温下で使用しているうちに容易に剥離、剥落が生じるという問題がある。

【0004】 従って、上記の如く金属基体に対し、密着よく、剥離、剥落が生じ難く、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた断熱層を形成することが求められている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は、上記要望に応えるため鋭意検討を行った結果、断熱層を形成すべき金属基体の表面に金属めっき皮膜を形成した後、該皮膜上にセラミック微粒子を金属めっき液中に分散してなる複合めっき液を用いて上記金属めっき皮膜側から上記微粒子分散量が漸次増大し、更に微粒子分散量が最大となったのち、微粒子分散量が漸次減少する傾斜機能を有する複合めっき皮膜を形成し、次いで該複合めっき皮膜上に金属めっき皮膜を形成することにより、優れた断熱性を有すると共に、耐熱性、耐熱衝撃性などに優れた金属断熱層を形成し得ることを知見した。

【0006】 即ち、従来より金属めっき液中にセラミック微粒子を分散してなる複合めっき液を用いて複合めっきをおこない、金属マトリックス中にセラミック微粒子が均一に分散してなる複合めっき皮膜を形成することは知られているが、この場合この複合めっき皮膜に良好な断熱性を付与するためには、該皮膜中のセラミック微

粒子分散量を多くする必要がある。しかしながら、セラミック微粒子分散量を多くすると、複合めっき皮膜の金属基体に対する密着性が低下し、セラミック溶射層を形成した場合と同様の不利が生じる。

【0007】 このため、本発明者はかかる問題を解決する目的で、金属基体に対し、金属基体側から表面側に向ってセラミック微粒子分散量が漸次増大する傾斜機能を有する複合めっき皮膜を形成することを試みたが、このめっき皮膜は金属基体に対し良好な密着性を有しているものの（なお改良の余地はあるが）、特に表面のセラミック微粒子分散量の多い部分において、急激な熱変動や高温に曝されることによりブリストアが発生することなどの問題が生じることが知見された。

【0008】 それ故、本発明者は更に検討を重ねた結果、上述したように金属基体に先ず金属めっき皮膜を形成し、更にその上にこの金属めっき皮膜側からセラミック微粒子の分散量を漸次増大させ、次いでセラミック微粒子の分散量を漸次減少させた複合めっき皮膜を形成し、最後に金属めっき皮膜を形成すること、つまりセラミック微粒子の分散量が厚さ方向中央部で最大で、これよりそれぞれ厚さ方向両面に向うに従って分散量が漸減する傾斜機能を有する複合めっき皮膜を2層の金属めっき皮膜間に介在させるようにすることによって、金属基体との密着性に優れ、耐熱、耐熱衝撃性、耐食、耐薬品性などの優れた特性を有し、ブリストアの発生などのない優れた断熱機能を有する断熱層が形成されることを知見し、本発明をなすに至ったのである。

【0009】 従って、本発明は、断熱層を形成すべき金属基体の表面に金属めっき皮膜を形成した後、該皮膜上にセラミック微粒子を金属めっき液中に分散してなる複合めっき液を用いて上記金属めっき皮膜側から上記微粒子分散量が漸次増大し、更に微粒子分散量が最大となったのち、微粒子分散量が漸次減少する傾斜機能を有する複合めっき皮膜を形成し、次いで該複合めっき皮膜上に金属めっき皮膜を形成することを特徴とする金属断熱層の形成方法を提供する。

【0010】 本発明によれば、表面部は金属めっき皮膜が露呈しており、表面側のセラミック粒子分散量は少ないものであるから、表面側の熱伝導性は良好なものである。しかし、上記複合めっき皮膜の厚さ方向中央部に向うに従ってセラミック粒子が増大していき、中央部でセラミック粒子が最大となるので、この部分において良好な断熱機能を発揮し、表面部に伝えられた熱の伝導を可及的に遮断し得るものである。

【0011】 しかも、本発明の断熱層は、表面部がセラミック微粒子を含まない金属層であり、これら中央部にかけてセラミック微粒子が漸次増大するように分散されているので、急激な温度変化が生じたり、室温に曝されたりした場合もセラミック微粒子の剥落、亀裂発生が確実に防止され、ブリストア等の発生を防止し得るもの

である。

【0012】また、本発明の断熱層は、セラミック微粒子が厚さ方向中央部からそれぞれ厚さ方向両面にかけて漸減する傾斜機能を有するため、強度、機械的特性や耐熱性などの物理的特性が漸次変化していくので、部分的に機械的応力、熱的応力が集中するようなことがなく、良好な物理的特性を保持し、しかも良好な断熱作用が支持されるものである。

【0013】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の断熱層の形成方法は、まず図1に示すように金属基

体1の所用面に金属めっき皮膜2を形成する。  
【0014】ここで、金属基体1は断熱層を形成することが必要な部材であればいずれのものでよく、例えば自動車のライナーその他の内燃機関部材、溶接や溶射などに用いられるノズル、保温、保冷用部材などが挙げられる。

【0015】また、金属基体1の材質としては、ニッケル、Ni-P、Ni-B、Ni-C、Ni-Fe等のニッケル合金、銅、Cu-ZnやCu-Zn-Sn等の銅合金、鉄、鉄合金などが使用できる。

【0016】上記金属基体1に形成する金属めっき皮膜2を得るための金属めっき液は、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金めっきなどの適宜な金属めっき液を用いられ、金属めっき液は電気めっき液であっても無電解めっき液であってもよい。これらは公知の溶組成とすることができ、例えば、電気ニッケルめっき液としては、スルファミン酸溶、フッ溶、高硫酸ニッケル溶、高塩化物溶などが使用し得る。

【0017】次に、本発明においては、上記金属めっき皮膜2上に複合めっき皮膜3を形成する。この複合めっき皮膜3は、金属マトリックス中にセラミック微粒子が分散されてなるもので、この場合セラミック微粒子の分散量が最も多い厚さ方向中央部に形成された層3aと、その両側にそれぞれ形成されたセラミック微粒子の分散量が中央部からそれぞれその外側に向うにしたいが、漸減する層3b、3cとからなる傾斜機能を有しているものである。

【0018】この複合めっき皮膜3の形成は、金属めっき液にセラミック微粒子を分散させた複合めっき液を用いて行なうものである。この場合、この金属めっき液としては、上記金属めっき皮膜2の形成に用いる金属めっき液とその組成は相違しても同じでもよいが、同じ金属のめっき液を用いることが好ましい。

【0019】また、セラミック微粒子としては、ジルコニア、イットリア、セリア、シリカ、アルミナ、チタニア、ムライト、炭化硅素などが挙げられ、これらの固溶体粒子を用いることもできる。

【0020】上記のような傾斜機能を有する複合めっき皮膜を得る方法としては、セラミック微粒子の金属めっき液中への分散量を増減させる方法が採用される。

【0021】即ち、上記金属めっき液へのセラミック微粒子の分散量は0~1000g/lの範囲で適宜測定されるが、この場合他の条件が同一であれば分散量が多くなるほど共析量も増大する。従って、互いにセラミック微粒子分散量のみが異なる複数の同一めっき浴を準備し、順次めっきする方法を採用することにより、上記傾斜機能を有するめっき膜を形成することができる。

【0022】上記セラミック微粒子の粒径は種々選定し得るが、0.1~30 $\mu$ m、より好ましくは0.5~10 $\mu$ m（平均粒径）が好ましい。粒径が小さすぎる場合、逆に大きすぎる場合は、粒子の共析量が少なくなり、共析量のコントロールが困難になる場合が生じ、十分な傾斜機能を付与し難くなる。

【0023】また、粒子の比表面積をコントロールすることも有効である。この場合、比表面積が小さいほど、同一分散量で共析量が増大する。

【0024】本発明において、上記傾斜機能を有するめっき膜を形成する方法としては、上述したセラミック微粒子のめっき液中への分散量や比表面積を変化させる以外に、めっき条件を変化させる方法も採用される。

【0025】即ち、めっき浴としては、スルファミン酸溶を用いた方が硫酸塩溶を用いた場合よりもセラミック微粒子の共析量が多くなり、まためっき液中には非イオン活性剤、アニオン活性剤、カチオン活性剤等を0.001~1g/l、特に0.01~0.1g/lの範囲で添加し得るが、アニオン活性剤、非イオン活性剤、カチオン活性剤の順で共析量が多くなり、その添加量が多くなる程また共析量も増加する。なお、上記活性剤としては、従来からめっきに使用されているものがいずれも好適に用いられるが、共析量を増大させる点から、炭化水素系及びフルオロアルキル基界面活性剤が好ましく、またラウリル硫酸ナトリウムはめっき膜のビットを防止する点から、0.5~1g/lを添加することが好ましい。

【0026】また、公知のニッケルめっきの第一次光沢剤、例えば有機スルホイミド化合物並びに第二次光沢剤、例えばセチレンアルコール化合物を0.5~20g/l添加することにより、めっき皮膜の柔軟性及び外觀の改善に効果がある。

【0027】めっき液のpHは、めっき浴の種類に応じた通常の範囲とすることができ、例えば電気ニッケルめっき液等の場合はpH3.5~4.5とすることができるが、セラミック微粒子の共析量はpHが低くなる程増加する傾向にある。

【0028】次に、電気めっきを行なう場合において、陰極電流密度は通常0.5~10A/dm<sup>2</sup>の範囲で選定し得るが、電流密度が低くなる程セラミック微粒子の共析量が増加する。また、めっき液の攪拌としては、機械攪拌、ポンプ攪拌、空気攪拌、カソードロッキング等が採用し得、特に機械攪拌が好適であるが、この場合攪

5

拌が強い程共析量が増加する。例えば、機械攪拌（プロペラ攪拌）においては、プロペラの回転数を50〜2500rpmの範囲とすることができ、ポンプ攪拌においては、めっき液の循環量を10〜100回/時間とすることができ、空気攪拌においては、空気量を0.5〜30m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/分とすることができ、カソードロッキングにおいては、振幅0.5〜200cm、往復回数0.5〜150回/分とすることができるが、いずれも強攪拌によりセラミック微粒子の共析量が増加する。

【0029】上記の陰極電流密度及び攪拌度合いを変化させる方法は、めっき液組成を変化させることなく、しかも連続的制御が可能であるため、セラミック微粒子の共析量をコントロールする方法として有効に採用される。

【0030】また、めっき温度は電着応力の少ない柔軟なめっき膜を得る点から通常30〜60℃であるが、めっき温度が高い程共析量は増加する。従って、めっき温度を変化させることによっても共析量をコントロールし得る。

【0031】上記複合めっき皮膜3を形成した後は、その上に金属めっき皮膜4を形成する。この金属めっき皮膜4の形成は上記金属めっき皮膜2の形成と同様の金属めっき液を用いて行なう。なお、この皮膜4は複合めっき皮膜3のマトリックスと同じ金属の皮膜であることが好ましい。

【0032】ここで、各めっき皮膜の厚さはその用途等に依り適宜選定し得る。

【0033】また、中央層3aにおけるセラミック微粒子分散量は平均して20〜40%（容量%、以下同様）、特に25〜35%とすることが好ましい。この場合、中央層3aにおいて、セラミック微粒子が均等に分散していてもよく、また真中でセラミック微粒子が最も\*

めっき液組成及び条件

NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O

NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

ビット防止剤

pH

温度

陰極電流密度

300g/l

45g/l

40g/l

0.5g/l

4.2

45℃

3A/dm<sup>2</sup>

【0039】次に、下記組成のジルコニア粒子分散電気ニッケルめっき液を用いて下記条件を複合めっきを行な※

めっき液組成及び条件

スルファミン酸ニッケル

ホウ酸

ビット防止剤

ジルコニア粒子（平均粒径2μm）

温度

陰極電流密度

※た。

【0040】

300g/l

30g/l

0.5g/l

0〜600g/l

40℃

3A/dm<sup>2</sup>

【0041】このめっき液組成において、まずジルコニア★50★A粒子を添加しないめっき液を作り、次いでこれに徐々

6

\*多く、これより内外面に向うに従って漸次セラミック微粒子が減少するように不均等に分散されていてもよい。

【0034】内外の層3b、3cにおけるセラミック微粒子分散量はそれぞれ40%以下とすることが好ましい。この場合、内外の層3b、3cを例えば2層に分け、中央層3aに近い層のセラミック微粒子分散量を10〜40%、特に15〜25%とし、遠い層の分散量を10%以下、特に5%以下とすることができ、また、これら層3b、3cはそれぞれセラミック微粒子が均等に分散していてもよく、それぞれ中央層3a側から内外面に向うにしたがい漸次セラミック微粒子が減少するように不均等に分散されていてもよい。なお層3b、3cのセラミック微粒子の分散状態は互いに同じであっても異なってもよい。

【0035】本発明において、セラミック微粒子の分散量の漸減は上述したように中央部から内外面方向にかけ一連に連続的であってもよく、階段状に減少していてもよいが、金属母材は一体性が実質的に保持されていることが好ましく、これにより傾斜機能が有効に発現される。従って、このような場合、金属が共通しているの、各皮膜や層間において図1に示したような明確な境界線は実際的には形成されない。

【0036】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0037】自動車のライナーに対し、常法に従って前処理した後、下記組成の電気ニッケルめっき液を用いて下記条件でめっきを行ない、厚さ10μmのニッケル層を形成した。

【0038】

にジルコニア粒子を添加していき（0～28分）、最大量に達した後、所定時間のめっきを行ない（28～112分）、次いでめっき液の所定量を注過することにより、徐々にめっき液中のジルコニア粒子分散量を減少させる（112～140分）というめっき操作により、内側中間部（厚さ30 $\mu$ m、ZrO<sub>2</sub>共析量0～40%に傾斜）、中央部（厚さ90 $\mu$ m、ZrO<sub>2</sub>共析量40%）、外側中間部（厚さ30 $\mu$ m、ZrO<sub>2</sub>共析量40～0%に傾斜）をそれぞれ形成した。

【0042】次いで、上記組成の電気ニッケルめっき液を用いてめっきを施し、厚さ10 $\mu$ mのめっき皮膜を得た。

\*  
種々の温度での複合めっき皮膜の比熱、熱拡散率及び熱伝導率

\*【0043】得られたライナーの上記めっき皮膜に対する耐熱衝撃性は優れたものであった。

【0044】なお、ニッケルめっき皮膜及び種々ZrO<sub>2</sub>量の複合めっき皮膜の熱伝導率は下記の通りである。ここで、熱伝導率測定は、約 $\phi$ 10 $\times$ 2（mm）寸法の円板形状に加工した各種の複合めっき皮膜のサンプルを用いて、レーザーフラッシュ法により測定した。測定装置は理字製のLF/TCM-FA8510Bを用い、室温から800 $^{\circ}$ Cの範囲で熱拡散率及び熱容量を測定し、熱伝導率を測定した。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

材料 温度 $^{\circ}$ C	ニッケルめっき皮膜			複合めっき皮膜 (共析量5Vol%)			複合めっき皮膜 (共析量15Vol%)		
	比熱 J/g $\cdot^{\circ}$ C	熱拡散率 cm <sup>2</sup> /sec	熱伝導率 J/cm $\cdot^{\circ}$ C	比熱 J/g $\cdot^{\circ}$ C	熱拡散率 cm <sup>2</sup> /sec	熱伝導率 J/cm $\cdot^{\circ}$ C	比熱 J/g $\cdot^{\circ}$ C	熱拡散率 cm <sup>2</sup> /sec	熱伝導率 J/cm $\cdot^{\circ}$ C
RT	0.4425	0.2291	0.9023	0.4481	0.2158	0.8481	0.4468	0.1859	0.7070
200	0.5331	0.1641	0.7786	0.5275	0.1585	0.7336	0.5199	0.1338	0.5921
400	0.5669	0.1324	0.6681	0.5569	0.1253	0.6121	0.5477	0.1084	0.5053
600	0.5704	0.1403	0.7121	0.5608	0.1342	0.6600	0.5547	0.1132	0.5343
800	0.5905	0.1450	0.7621	0.6157	0.1350	0.7290	0.5686	0.1165	0.5637

材料 温度 $^{\circ}$ C	複合めっき皮膜 (共析量19Vol%)			複合めっき皮膜 (共析量25Vol%)		
	比熱 J/g $\cdot^{\circ}$ C	熱拡散率 cm <sup>2</sup> /sec	熱伝導率 J/cm $\cdot^{\circ}$ C	比熱 J/g $\cdot^{\circ}$ C	熱拡散率 cm <sup>2</sup> /sec	熱伝導率 J/cm $\cdot^{\circ}$ C
RT	0.4488	0.1813	0.6842	0.4488	0.1595	0.5681
200	0.5256	0.1327	0.5966	0.5280	0.1207	0.5324
400	0.5491	0.1070	0.4940	0.5590	0.0953	0.4462
600	0.5561	0.1137	0.5315	0.5632	0.1009	0.4747
800	0.5720	0.1165	0.5603	0.5822	0.1038	0.5048

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、優れた断熱機能を有

※し、しかも耐熱衝撃性が良好なもので、プリスター等の発生もない金属断熱層を簡単かつ確実に製造することが

できるものである。

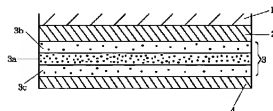
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により得られる金属断熱層を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 金属基体
- 2 金属めっき皮膜
- 3 複合めっき皮膜
- 4 金属めっき皮膜

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 外川 守人  
愛知県小牧市東田中1200 三菱重工業株式  
会社名古屋誘導推進システム製作所内

(72)発明者 松村 宗順  
大阪府枚方市出口1-5-1 上村工業株  
式会社中央研究所内

(72)発明者 岡田 益雄  
大阪府守口市佃町3-35-23 株式会社サ  
ミックス内